

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. November 2001 (08.11.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/84657 A2**

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 8/00**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **UNIVERSITÄT STUTTGART** [DE/DE]; Kepler-  
strasse 7, 70174 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01624

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. April 2001 (27.04.2001)

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KERRES, Jochen**  
[DE/DE]; Werner Voss Weg 12, 70619 Stuttgart (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

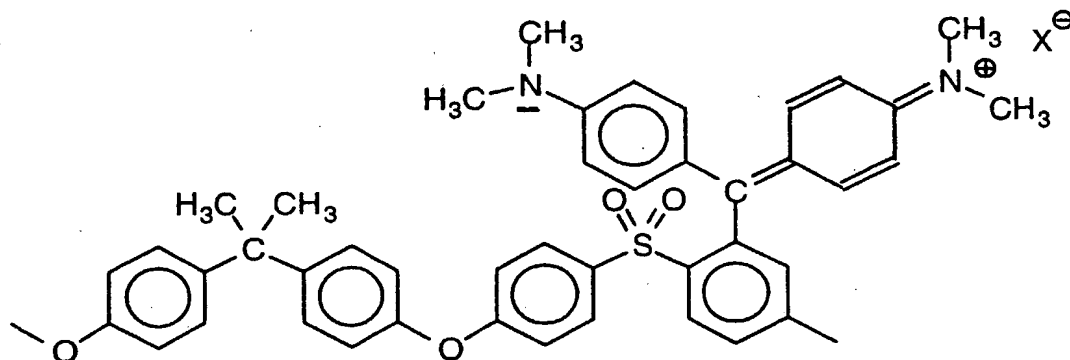
(30) Angaben zur Priorität:  
100 21 106.2 2. Mai 2000 (02.05.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MEMBRANES

(54) Bezeichnung: POLYMERE MEMBRANEN



Polymer 1

(57) Abstract: The invention relates to novel organic/inorganic hybrid membranes which have the following composition: a polymer acid containing -SO<sub>3</sub>H-, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-, -COOH- or B(OH)<sub>2</sub> groups; a polymer base (optional), which contains primary, secondary or tertiary amino groups, pyridine groups, imidazole, benzimidazole, triazole, benzotriazole-pyrazole or benzpyrazole groups, either in the side chain or the main chain; an additional polymer base (optional) containing the aforementioned base groups; an elemental oxide, or metal oxide or metal hydroxide, which has been obtained by the hydrolysis and/or sol-gel reaction of one elemental organic and/or organometallic compound during the membrane forming process and/or by a re-treatment of the membrane in aqueous acidic, alkaline or neutral electrolytes. The invention also relates to methods for producing said membranes and to the various uses for membranes of this type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue organisch/anorganische-Hybrid-Membranen, die zusammengesetzt sind aus einer polymeren Säure mit -SO<sub>3</sub>H-, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-, -COOH- oder B(OH)<sub>2</sub>-Gruppen (optional) einer polymeren Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält (optional) einer weiteren polymeren Base mit den o.g. basischen Gruppen einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/84657 A2



MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

und/oder Sol-Gel-Reaktion einer element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten. Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Membranen und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser Membranen.

5

## Polymere Membranen

Die Erfindung betrifft neue organisch/anorganische-Hybrid-Membranen, die zusammengesetzt sind aus:

- 10 • einer polymeren Säure mit  $-\text{SO}_3\text{H}-$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2-$ ,  $-\text{COOH}-$  oder  $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppen
  - (optional) einer polymeren Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält.
  - (optional) einer weiteren polymeren Base mit den o. g. basischen Gruppen
  - 15 • einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion einer element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten.
- 20 Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Membranen und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser Membranen.

Der Stand der Technik bei Ionomer/anorganischen Hybrid-Composites ist in dem Review von Mauritz dargelegt, der einer der Pioniere der Implementierung der Sol/Gel-Technik in

25 Organopolymere, und insbesondere in Ionomere wie Nafion® ist (Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides K. A. Mauritz Mat. Sci. Eng. C 6 (1998) 121-133). Kern des Verfahrens ist die Hydrolyse einer element- oder metallorganischen Verbindung in der Matrix eines ionisch funktionalisierten Organopolymers zu einem Element- oder Metalloxid- oder -

30 Hydroxidnetzwerk.

Weitere Beispiele für in der Literatur beschriebene Systeme sind:

- 35 (a) Nafion® wird in Wasser und Alkohol vorgequollen und dann in Tetraethoxysilan (TEOS)/Alkohol-Lösungen eingelegt. In den Sulfonsäure-Clustern der Nafion-Membran findet dann die durch die Sulfonsäure-Protonen katalysierte Sol-Gel-

Reaktion des TEOS zu wasserhaltigen  $\text{SiO}_2/\text{OH}$ -Netzwerken statt („Nanocomposite“)  
(Microstructural evolution of a Silicon Oxide Phase in a Perfluorosulfonic Acid ionomer by  
an In Situ Sol-Gel Reaction, K. A. Mauritz, I. D. Stefanithis, S. V. Davis, et al. J. Appl.  
Polym. Sci. 55, 181-190 (1995).

- 5 (b) Nafion® wird in Wasser und Alkohol vorgequollen und dann in  $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ -Alkohol-  
Lösungen eingelegt. In den Sulfonsäure-Clustern der Nafion-Membran findet dann die durch  
die Sulfonsäure-Protonen katalysierte Sol-Gel-Hydrolysereaktion des  $\text{Zr}(\text{OBU})_4$  zu  
wasserhaltigen  $\text{ZrO}_2$ -Netzwerken statt („Nanocomposite“) Asymmetric Nafion/(Zirconium  
Oxide) Hybrid Membranes via In Situ Sol-Gel Chemistry, W. Apichatachutapan, R. B.  
10 Moore, K. A. Mauritz, J. Appl. Polym. Sci. 62, 417-426 (1996).
- (c) Nafion-Sulfonylfluorid-Precursormembranen werden in Perfluorohydrophenanthren  
vorgequollen und in 3-Aminopropyltriethoxysilan eingelegt. Danach wird überschüssiges  
Silan mit EtOH ausgewaschen. Es entstehen Hybride, bei denen durch Hydrolyse des Silans  
und durch Reaktion des Silans mit den  $\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen partiell mit dem Polymer vernetzte  
15  $\text{SiO}_2$ -Netzwerke in der Membranmatrix entstehen (Chemical modification of a nafion  
sulfonyl fluoride precursor via in situ sol-gel reactions, A. J. Greso, R. B. Moore, K. M.  
Cable, W. L. Jarrett, K. A. Mauritz, Polymer 38, 1345-1356 (1997).
- (d) Surlyn®-Ionomermembranen in der  $\text{Zn}^{2+}$ -Form werden in 1-Propanol gequollen und  
danach in  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ -Mischungen eingelegt. In der Membranmatrix findet dann die durch  
20 die Sulfonsäure-Protonen katalysierte Sol-Gel-Hydrolysereaktion des TEOS zu  
wasserhaltigen  $\text{SiO}_2/\text{OH}$ -Netzwerken statt („Nanocomposite“) (Surlyn®/[Silicon Oxide]  
Hybrid Materials. 2. Physical Properties Characterization, D. A. Siuzdak, K. A. Mauritz, J.  
Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 37, 143-154 (1999).
- 25 Nachteil der bekannten Systeme (a) bis (d) ist, das die Sol-Gel-Reaktion in einer  
vorgeformten Membran stattfindet und mithin der Gehalt des Polymer-Composits an durch  
die Hydrolyse erzeugter anorganischer Polymerphase nicht nach Wunsch eingestellt werden  
kann.
- 30 Auch Hybrid-Systeme aus nichtionischen Polymeren und Metall-bzw. Elementoxiden wurden  
in der Literatur beschrieben:
- (e) Composites aus Poly(n-Butylmethacrylat) und Titanoxid, hergestellt durch  
Wasserdampf-Hydrolyse von Titanalkoxiden, die in alkoholischen Lösungen einer Poly(n-  
35 Butylmethacrylat)-Polymerlösung hinzugefügt worden waren, in der Polymermatrix nach  
Abdampfung des Lösungsmittels. (Novel Poly(n-Butyl Methacrylate)/Titanium Oxide Alloys

Produced by the Sol-Gel process for Titanium Alkoxides, K. A. Mauritz, C. K. Jones, J. Appl. Polym. Sci. 40, 1401-1420 (1990)).

- (f) Compositmembranen aus Polyetherimid und nano-dispergiertem Siliciumoxid, hergestellt durch Hydrolyse von TEOS in Lösungen von Polyetherimid Ultem® in NMP
- 5 durch Addition von 0.15 M HCl-Lösung. nach Hydrolyse wurden dichte oder
- Phaseninversionsmembranen aus dieser Polymerlösung hergestellt. Kompatibilisierung der anorganischen mit der organischen Phase konnte erzielt werden durch zusätzliche Addition von 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AS) (Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, K. Ohlrogge, A. Alpers, M. Keller, A. T. N. Pires, J.
- 10 Memb. Sci. 157 (1999) 219-226)

Diese Systeme weisen ähnliche Nachteile auf wie bereits vorher beschrieben.

- Wie die Ausführungen zeigen, gibt bereits eine Reihe von rein organischen und auch mit
- 15 anorganischen Zusätzen versehene protonenleitenden Membranen, allerdings weisen alle diese Systeme und Membranen mangelnde thermische und mechanische Stabilität auf, die besonders in Bereichen oberhalb einer Temperatur von 100 C zum Tragen kommt.

- Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue Composites und Compositmembranen aus
- 20 Mischungen von Kationenaustauscherpolymeren und basischen Polymeren bereitzustellen, die zusätzlich eine anorganische Element/Metall-Oxid/Hydroxid-Phase enthalten, welche folgende Membraneigenschaften verbessert:

- mechanische Stabilität
- 25 • thermische Stabilität
- verbesserte Wasserhaltefähigkeit auch bei Temperaturen von über 100°C, was insbesondere für die Anwendung in Membranbrennstoffzellen im Temperaturbereich von >100°C wichtig ist.

- 30 Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

- Hierbei werden organische Vorstufen der Element/Metall-Oxid/Hydroxide in die
- 35 Polymerlösung eingebracht (Alkoxide/Ester, Acetylacetonate etc).
- Die Ausbildung der anorganischen Phase im Ionomer erfolgt nach der Membranbildung durch Hydrolyse in saurem, basischem und/oder neutralem wässrigem Milieu.

Es wurde überraschend festgestellt, daß, wenn man Ti-diacetylacetonat-diisopropylat/ Isopropanol in Lösungen der Salzform von sulfoniertem Poly(etheretherketon) sPEEK und einem basischen Polymer (z. B. Polybenzimidazol PBI Celazol®) in NMP oder DMAc einbringt, das Ti-diacetylacetonat-diisopropylat nicht in der Polymerlösung hydrolysiert, sondern bei der Abdampfung des Lösungsmittel in die Membranmatrix eingebaut wird. Es wurde überraschend festgestellt, daß man die organische Ti-Verbindung durch sukzessive Nachbehandlung der Membran in wässriger Lauge und/oder Wasser und/oder Säure zu nanodispers in der Membranmatrix verteiltem Titanoxid mittels Sol/Gel-Reaktion hydrolysieren kann. Das Titanoxid kann durch EDX in der Membranmatrix nachgewiesen werden.

Dabei wurden Gehalte an  $\text{TiO}_2$  in der Membranmatrix von bis zu 35 Gew% erreicht.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus:

- einer polymeren Säure mit  $-\text{SO}_3\text{H}-$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2-$ ,  $-\text{COOH}-$  oder  $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppen, vorzugsweise mit einem Arylhauptkettenpolymer-Rückgrat
- (optional) einer oder zweier polymeren Basen, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-, Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält.
- einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse folgender Klassen von element- und/oder metallorganischen Verbindungen:
  - Metall/Element-Alkoxide/Ester von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al
  - Metallacetylacetonate, z. B.  $\text{Ti}(\text{acac})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{acac})_4$
  - Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und Metallacetylacetonaten, z. B.  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$  etc.
  - organischen Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al

und sind während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten herstellbar.

Durch die nanodispers in der Membranmatrix verteilte, erfindungsgemäß eingebrachte anorganische Phase wird das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Ionomer(blend)membranen nachhaltig verbessert.

Die erfindungsgemäßen neuen Anorganisch/Organisch-Hybrid-Säure-Base-Blendmembranen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf:

- gute Protonenleitfähigkeit.
- hervorragende thermische Stabilität.
- hervorragende mechanische Stabilität.
- limitierte Quellung.

Insbesondere wird die Wasserhaltefähigkeiten der Membran insbesondere bei  $T > 100^\circ\text{C}$  stark verbessert. Dieses wird durch das anorganische Oxid/Hydroxid erreicht, das in nanodisperser Verteilung der anorganischen Komponente in der Membran vorliegt. Durch Einmischung von Oxidpulvern in Ionomermembranen, wie bereits in einigen Publikationen vorgeschlagen wurde (Comparison of Ethanol and Methanol Oxidation in a Liquid-Feed Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell at High Temperature A. S. Arico, P. Creti, P. L. Antonucci, V. Antonucci, Electrochem. Sol. St. Lett. 182) 66-68 (1998)), läßt sich keine so feine Verteilung der anorganischen Komponente in der Membranmatrix erreichen wie beim erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem die element/metallorganischen Verbindungen erst in der Membranmatrix zum Oxid hydrolysiert werden. Dadurch weisen die erfindungsgemäßen Membranen noch weitere Vorteile auf:

- erniedrigte Methanolpermeabilität
- Beitrag zur Protonenleitung, insbesondere bei  $T > 100^\circ\text{C}$

Im folgenden soll die Erfindung durch einige Beispiele näher erläutert werden.

#### Herstellung der Ionomerblendmembran TJ-3

2 g sulfoniertes Poly(etheretherketon Victrex® (Ionenaustauscherkapazität 1,364 meq  $\text{SO}_3\text{H/g}$ ) werden in 10 g N-Methylpyrrolidinon gelöst. Man fügt danach 1 g Triethylamin zur Lösung hinzu, um die Sulfonsäuregruppen des sPEEK zu neutralisieren. Danach fügt man zur Lösung 77 mg Poly(4-vinylpyridin) hinzu. Nach Auflösung addiert man zur Lösung 5,1 g Titan(IV)-bis-(acetylacetonato)-diisopropylat, 75 Gew%ige Lösung in Isopropanol. Danach wird der Polymerlösungsfilm entgast und dann mit einer Rakel auf einer Glasplatte zu einem 800  $\mu\text{m}$  dicken Film ausgezogen. In einem Membrantrockner wird das Lösungsmittel bei  $100^\circ\text{C}$  abgezogen. Nach der Filmtrocknung wird die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit  $\text{H}_2\text{O}$  eingelegt. Der Film löst sich von der Glasplatte ab. Der Film wird 24 h bei  $70^\circ\text{C}$  in 1N NaOH nachbehandelt, und dann 24 h bei  $70^\circ\text{C}$  in vollentsalztem Wasser. Danach wird der Film bei Raumtemperatur in vollentsalztem Wasser gelagert. Für die Bestimmung

der Protonenleitfähigkeit wird der Film in 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 24 h bei Raumtemperatur äquilibriert.

*Charakterisierungsergebnisse:*

5	Filmdicke [ $\mu\text{m}$ ]:	100
	IEC [meq SO <sub>3</sub> H/g]:	1,15
	Quellung [%]:	104
	Permselektivität (0,5 N/ 0,1 N NaCl) [%]:	78,35
	R <sub>sp</sub> <sup>H<sup>+</sup></sup> (0,5 N HCl) [ $\Omega$ cm]:	6,4
10	R <sub>sp</sub> <sup>H<sup>+</sup></sup> (H <sub>2</sub> O) [ $\Omega$ cm]:	16,9
	R <sub>sp</sub> <sup>Na<sup>+</sup></sup> (0,5 N NaCl) [ $\Omega$ cm]:	29,6

In Abb. 1 ist das EDX-Spektrum der TJ3-Membran gezeigt. Das Ti-Signal ist deutlich sichtbar.

15

Herstellung der Ionomerblendmembran JOA-2

3 g sulfoniertes Poly(etheretherketon Victrex® (Ionenaustauscherkapazität 1,75 meq SO<sub>3</sub>H/g) werden in 15 g N-Methylpyrrolidinon gelöst. Man fügt danach 0,5 g n-Propylamin zur Lösung hinzu, um die Sulfonsäuregruppen des sPEEK zu neutralisieren. Danach fügt man zur Lösung 0,15 g Polymer 1 (Abb. 2) hinzu. Danach fügt man zur Lösung 1,4 g 10,72 Gew%ige PBI Celazol® (Abb. 3)-Lösung hinzu. Danach addiert man zur Lösung 4,036 g Titan(IV)-bis-(acetylacetonato)-diisopropylat, 75 Gew%ige Lösung in Isopropanol. Danach wird der Polymerlösungsfilm entgast und dann mit einer Rakel auf einer Glasplatte zu einem 800  $\mu\text{m}$  dicken Film ausgezogen. In einem Vakuumtrockenschrank werden die Lösungsmittel zuerst 1 h bei 75°C und 800 mbar und danach bei 120°C und zuerst 800, dann bis zu 50 mbar Druck abgezogen. Nach der Filmtrocknung wird die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit H<sub>2</sub>O eingelegt. Der Film löst sich von der Glasplatte ab. Der Film wird 24 h bei 70°C in 1N NaOH nachbehandelt, und dann 24 h bei 70°C in vollentsalztem Wasser. Danach wird der Film bei Raumtemperatur in vollentsalztem Wasser gelagert. Für die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit wird der Film in 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 24 h bei Raumtemperatur äquilibriert.

35 *Charakterisierungsergebnisse:*

Filmdicke [ $\mu\text{m}$ ]:	100
IEC [meq SO <sub>3</sub> H/g]:	0,97



Quellung [%]:	27,7
Permselektivität [%]:	94,9
$R_{sp}^{H^+}$ (0,5 N $H_2SO_4$ ) [ $\Omega$ cm]:	21,8
$R_{sp}^{H^+}$ ( $H_2O$ ) [ $\Omega$ cm]:	55,6
5 $R_{sp}^{Na^+}$ (0,5 N NaCl) [ $\Omega$ cm]:	79

In Abb. 4 ist das EDX-Spektrum der JOA-2-Membran gezeigt. Das Ti-Signal ist deutlich sichtbar.

## Ansprüche

1. Membranen bestehend aus mindestens einer polymeren Säure, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach dem Membranbildungsprozess Salze, Metalloxide oder Metallhydroxide oder ihre organischen Vorstufen (Precursoren) in die Membran eingearbeitet werden.
2. Membranen nach Anspruch 1, bestehend aus mindestens einer polymeren Säure und mindestens einer polymeren Base dadurch gekennzeichnet, daß während oder nach dem Membranbildungsprozess Salze, Metalloxide oder Metallhydroxide die Membran eingearbeitet werden.
3. Membranen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Säure ein Arylhauptkettenpolymer ist und  $\text{SO}_3\text{H}$ -,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ -,  $\text{COOH}$  oder  $\text{B}(\text{OH})_2$  oder deren Salze als saure Gruppen aufweist und ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder ein Copolymer ist, das mindestens eine dieser Komponenten enthält.
4. Membranen nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Basen primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthalten.
5. Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Salz, Element- oder Metalloxid oder Metallhydroxid enthalten, das erhalten wurde durch eine vor, während oder nach der Membranbildung erfolgte Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion und ausgewählt ist aus:  
Metall/Element-Alkoxiden/Ester von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al  
Metallacetylacetonate, z. B.  $\text{Ti}(\text{acac})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{acac})_4$   
Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und Metallacetylacetonaten, z. B.  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$  etc.  
organischen Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al
6. Membranen nach einen oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie noch zusätzlich kovalent vernetzt sind.

7. Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen mit Phosphorsäure nachbehandelt werden, um in der Membranmatrix aus den Metalloxiden und/oder -hydroxiden und/oder -oxidhydroxiden Metall- oder Elementphosphate oder -hydrogenphosphate oder -dihydrogenphosphate zu generieren, die zur Protonenleitfähigkeit beitragen.
8. Verfahren zur Herstellung von Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß man folgende Komponenten in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidinon (NMP), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan zusammenmischt: eine polymere Säure mit  $\text{SO}_3\text{X}^-$ ,  $\text{PO}_3\text{X}_2^-$ ,  $\text{COOX}$  oder  $\text{B}(\text{OX})_2$  ( $\text{X}=\text{H}$ , ein- oder zwei- oder drei- oder vierwertiges Metallkation), mindestens eine polymere Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette tragen und mindestens metall- oder elementorganische Verbindungen gemäß der Verbindungen aus Anspruch 4.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Polymerlösung aus Anspruch 7 dünne Filme auf einer Unterlage (Glas- oder Metallplatte, Gewebe, Vlies, poröse (Polymer)membran) zieht, das Lösungsmittel bei Temperaturen von 80 bis 150°C bei Normaldruck oder im Vakuum abdampft, und den gebildeten dünnen Film folgendermaßen nachbehandelt, wobei die Reihenfolge der Nachbehandlungsschritte variieren und auch ggf. die Schritte (1) und/oder (2) und/oder (3) weggelassen werden können:
- (1) in Wasser bei  $T=50$  bis  $100^\circ\text{C}$
  - (2) in 1 bis 100%iger Mineralsäure (Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) bei  $T=50$  bis  $100^\circ\text{C}$
  - (3) in 1 bis 50%iger wässriger Lauge (z. B. Ammoniaklösung, Aminlösung, Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonatlösung, Calciumhydroxidlösung, Bariumhydroxidlösung) oder in einem wasserfreien flüssigen Amin oder Gemisch verschiedener Amine.
  - (4) in Wasser bei  $T=50$  bis  $100^\circ\text{C}$ .
10. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.

11. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen ( $H_2$ - oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis  $180^{\circ}C$ .

5 12. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in elektrochemischen Zellen.

13. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in sekundären Batterien

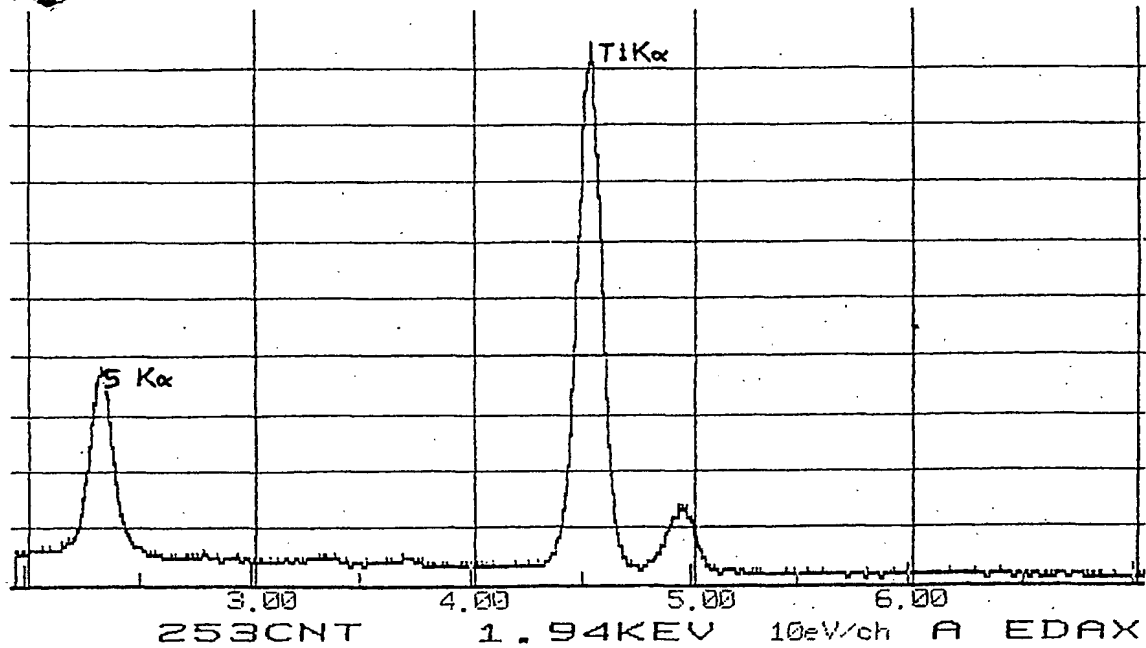
14. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in Elektrolysezellen.

10

15. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

## Zeichnungen

19-OCT-99 16:00:06 SUPER QUANT  
RATE= 458CPS TIME= 100LSEC  
FS= 4499/ 4499 PRST= 100LSEC  
A=TJ3 [Na+]



5 Abb. 1: EDX-Spektrum der TJ3-Membran

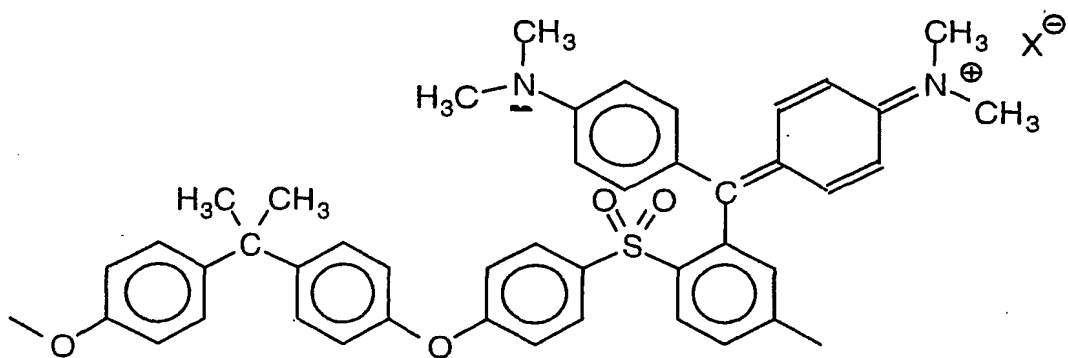


Abb. 2: Polymer 1

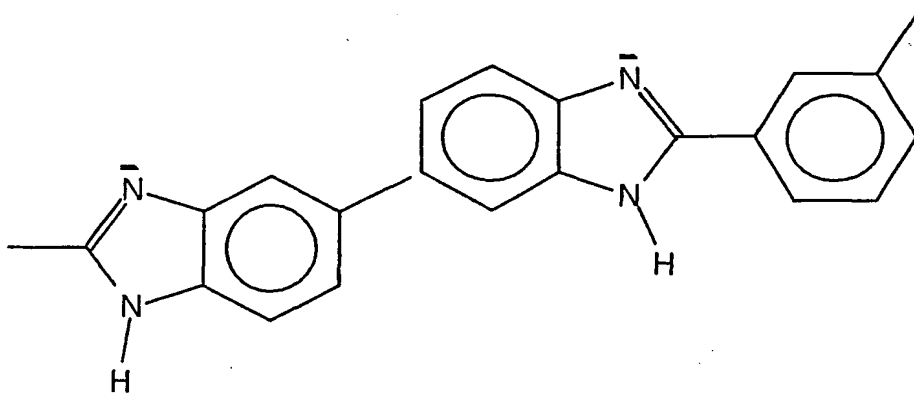


Abb. 3: PBI Celazol®

26-OCT-99 15:36:49 SUPER QUANT  
RATE= 601CPS TIME= 100LSEC  
FS= 3928/ 3928 PRST= 100LSEC  
A =JOA2

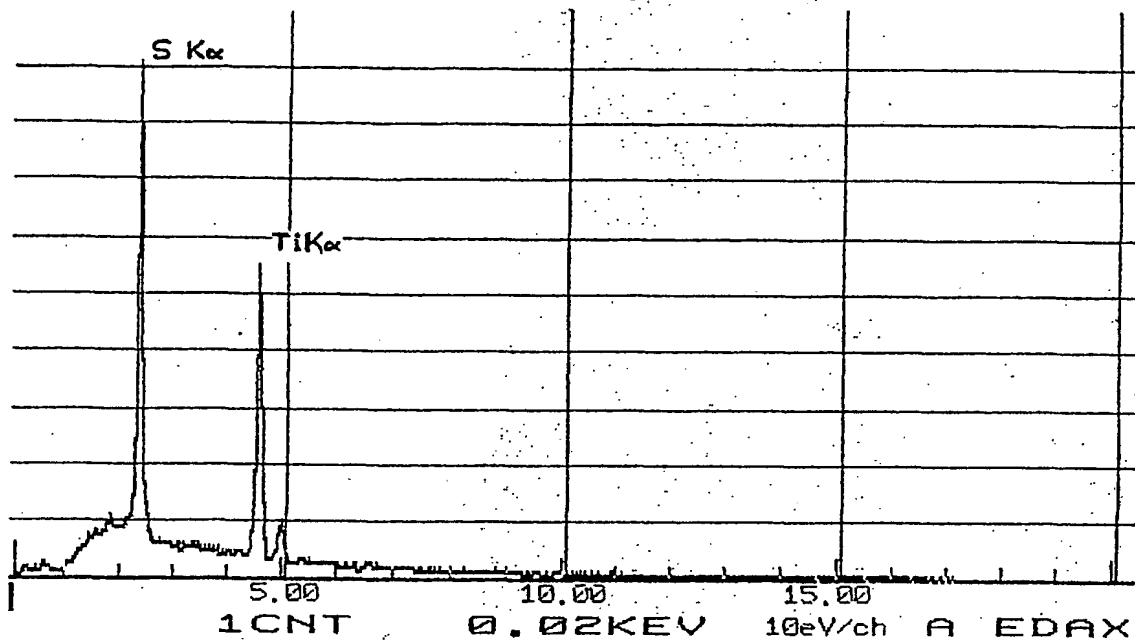


Abb. 4: EDX-Spektrum der JOA-2-Membran



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/84657 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/22,  
B01D 71/00, H01M 8/10, 10/40, C25B 9/00, C08G 83/00,  
H01B 1/12

(30) Angaben zur Priorität:  
100 21 106.2 2. Mai 2000 (02.05.2000) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01624

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): UNIVERSITÄT STUTTGART [DE/DE]; Institut  
für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Strasse 72,  
70199 Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. April 2001 (27.04.2001)

(72) Erfinder: und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen  
[DE/DE]; Werner Voss Weg 12, 70619 Stuttgart (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

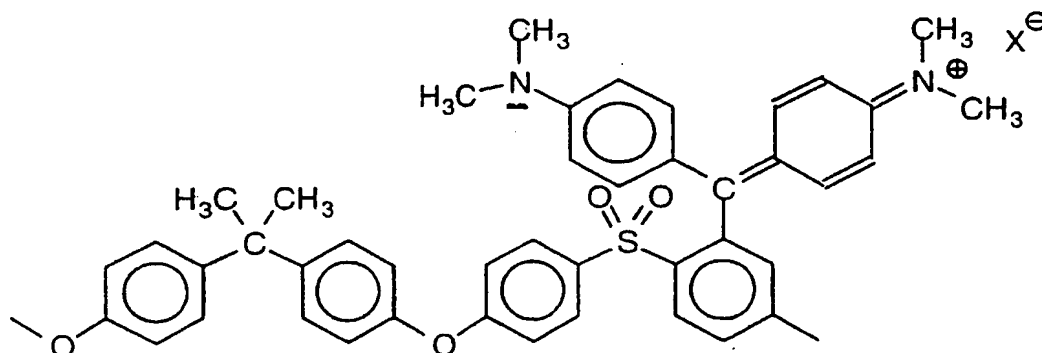
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: HÄRING, Thomas; Feigenweg 15, 70619  
Stuttgart (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MEMBRANES

(54) Bezeichnung: POLYMERE MEMBRANEN



Polymer 1

(57) Abstract: The invention relates to novel organic/inorganic hybrid membranes which have the following composition: a polymer acid containing -SO<sub>3</sub>H-, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-, -COOH- or B(OH)<sub>3</sub> groups; a polymer base (optional), which contains primary, secondary or tertiary amino groups, pyridine groups, imidazole, benzimidazole, triazole, benzotriazole-pyrazole or benzpyrazole groups, either in the side chain or the main chain; an additional polymer base (optional) containing the aforementioned base groups; an elemental oxide, or metal oxide or metal hydroxide, which has been obtained by the hydrolysis and/or sol-gel reaction of one elemental organic and/or organometallic compound during the membrane forming process and/or by a re-treatment of the membrane in aqueous acidic, alkaline or neutral electrolytes. The invention also relates to methods for producing said membranes and to the various uses for membranes of this type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue organisch/anorganische-Hybrid-Membranen, die zusammengesetzt sind aus einer polymeren Säure mit -SO<sub>3</sub>H-, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-, -COOH- oder B(OH)<sub>3</sub>-Gruppen (optional) einer polymeren Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält (optional) einer weiteren polymeren Base mit den o.g. basischen Gruppen einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion einer

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/84657 A3



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen**

**Recherchenberichts:**

6. Juni 2002

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten. Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Membranen und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser Membranen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/DE 01/01624

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/22 B01D71/00 H01M8/10 H01M10/40 C25B9/00  
C08G83/00 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J H01M C25B C08G H01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BONNET B ET AL: "HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES FOR A MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELL" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, SN, MONTREAL, CA, vol. 3, no. 2, 2000, pages 87-92, XP000997606 ISSN: 1480-2422 the whole document	1,3,5,8, 10-12
X	EP 0 191 209 A (UOP INC) 20 August 1986 (1986-08-20) page 2, line 21 - line 25 page 4, line 1 - line 19 page 5, line 5 - line 28 page 8, line 9 - line 13 page 12, line 1 - line 22 --- -/-	1,3,5,15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2001

Date of mailing of the international search report

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/01624

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 199 43 244 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 15 March 2001 (2001-03-15) column 1, line 38 - line 51 column 1, line 64 -column 2, line 29 column 2, line 66 -column 3, line 9	1,3,5, 10,11
X	--- KENNETH A. MAURITZ: "organic-inorganic hybrid materials : perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, vol. 6, 1998, pages 121-133, XP002183238 cited in the application the whole document	1,3,5, 10,11
X	--- L. DEPRE AND ALL: "Organic-inorganic hybrid protonic polymeric electrolytes grafted by sulfonic acid /sulfonamide moieties" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 575, 5 April 1999 (1999-04-05), page 253-258 XP001039983 the whole document	1,3,5, 10,12
X	--- P.STAITI AND AL: "Preparation and proton conductivity of composite membranes of Nafion 1100 and titanium sulfophenylphosphonate" NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS III, EXTENDED ABSTRACTS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, 4 - 8 July 1999, page 224 XP002183239 the whole document	1,3,5, 10,11
A	--- NUNES S P ET AL: "Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 157, no. 2, 7 May 1999 (1999-05-07), pages 219-226, XP004222947 ISSN: 0376-7388 cited in the application the whole document -----	1,3,5,15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/01624

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0191209	A	20-08-1986	EP 0191209 A1	20-08-1986
			AT 40297 T	15-02-1989
			DE 3567809 D1	02-03-1989
DE 19943244	A	15-03-2001	DE 19943244 A1	15-03-2001
			WO 0120700 A2	22-03-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01624

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/22 B01D71/00 H01M8/10 H01M10/40 C25B9/00  
C08G83/00 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J H01M C25B C08G H01B B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BONNET B ET AL: "HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES FOR A MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELL" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, SN, MONTREAL, CA, Bd. 3, Nr. 2, 2000, Seiten 87-92, XP000997606 ISSN: 1480-2422 das ganze Dokument	1,3,5,8, 10-12
X	EP 0 191 209 A (UOP INC) 20. August 1986 (1986-08-20) Seite 2, Zeile 21 - Zeile 25 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 19 Seite 5, Zeile 5 - Zeile 28 Seite 8, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 22 ----- -/-	1,3,5,15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamez, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01624

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 199 43 244 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Spalte 1, Zeile 38 - Zeile 51 Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 2, Zeile 29 Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 9 ---	1,3,5, 10,11
X	KENNETH A. MAURITZ: "organic-inorganic hybrid materials : perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, Bd. 6, 1998, Seiten 121-133, XP002183238 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,3,5, 10,11
X	L. DEPRE AND ALL: "Organic-inorganic hybrid protonic polymeric electrolytes grafted by sulfonic acid /sulfonamide moieties" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Bd. 575, 5. April 1999 (1999-04-05), Seite 253-258 XP001039983 das ganze Dokument ---	1,3,5, 10,12
X	P.STAITI AND AL: "Preparation and proton conductivity of composite membranes of Nafion 1100 and titanium sulfophenylphosphonate" NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS III, EXTENDED ABSTRACTS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, 4. - 8. Juli 1999, Seite 224 XP002183239 das ganze Dokument ---	1,3,5, 10,11
A	NUNES S P ET AL: "Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 157, Nr. 2, 7. Mai 1999 (1999-05-07), Seiten 219-226, XP004222947 ISSN: 0376-7388 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,3,5,15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01624

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0191209	A	20-08-1986	EP	0191209 A1	20-08-1986
			AT	40297 T	15-02-1989
			DE	3567809 D1	02-03-1989
<hr/>					
DE 19943244	A	15-03-2001	DE	19943244 A1	15-03-2001
			WO	0120700 A2	22-03-2001
<hr/>					